

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 8 月 14 日 (14.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/066741 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 101/00, C08K 3/00, B32B 15/08, H05K 3/46, 1/03 特願2002-287005 2002 年 9 月 30 日 (30.09.2002) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01090 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業 株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 4 日 (04.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 赤穂 和則 (AKAHO, Kazunori) [JP/JP]; 〒569-1142 大阪府 高槻市 宮田町 2-1 7-3 7-5 0 3 Osaka (JP). 米澤 光治 (YONEZAWA, Koji) [JP/JP]; 〒618-0014 大阪府 三島郡 島本町水無瀬 2-8-2-3 0 7 Osaka (JP). 八木 元裕 (YAGI, Motohiro) [JP/JP]; 〒606-8392 京都府 京都市 左京区聖護院山王町 2 8-1 4 Kyoto (JP). 藤原 昭彦 (FUJIWARA, Akihiko) [JP/JP]; 〒594-0083 大阪府 和泉市 池上町 5 2 0-2 Osaka (JP). 柴山 晃
- (30) 優先権データ:
特願2002-029783 2002 年 2 月 6 日 (06.02.2002) JP
特願2002-139090 2002 年 5 月 14 日 (14.05.2002) JP
特願2002-158210 2002 年 5 月 30 日 (30.05.2002) JP
特願2002-158211 2002 年 5 月 30 日 (30.05.2002) JP

[続葉有]

(54) Title: RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物

(57) Abstract: A resin composition excellent in mechanical properties, dimensional stability, heat resistance, flame retardancy, etc., especially in high-temperature properties, material for substrates, sheet, laminate, copper foil with a resin, copper-clad laminate, tape for TAB, printed wiring board, prepreg, and adhesive sheet. The resin composition comprises 100 parts by weight of a thermosetting resin and 0.1 to 65 parts by weight of an inorganic compound, and has an average coefficient of linear expansion (α_2) of 17×10^{-5} [$^{\circ}\text{C}^{-1}$] or lower in the temperature range of from the temperature higher by 10°C than the glass transition temperature of the resin composition to that higher by 50°C than the glass transition temperature.

(57) 要約:

力学的物性、寸法安定性、耐熱性、難燃性等に優れ、特に高温物性に優れた樹脂組成物、基板用材料、シート、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、TAB用テープ、プリント基板、プリプレグ及び接着シートを提供する。

熱硬化性樹脂 100 重量部と無機化合物 0.1 ~ 65 重量部とを含有する樹脂組成物であって、樹脂組成物のガラス転移温度よりも 10°C 高い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも 50°C 高い温度までの平均線膨張率 (α_2) が 17×10^{-5} [$^{\circ}\text{C}^{-1}$] 以下である樹脂組成物。



WO 03/066741 A1



— (SHIBAYAMA,Koichi) [JP/JP]; 〒 666-0111 兵庫県 川西市 大和東 2-6-1 Hyogo (JP). 出口 英寛 (DEGUCHI,Hidenobu) [JP/JP]; 〒 569-0095 大阪府 高槻市 八丁西町 3-1 9-4 1 4 Osaka (JP).

(74) 代理人: 宮崎 主税, 外(MIYAZAKI,Chikara et al.); 〒 540-0012 大阪府 大阪市 中央区谷町 1 丁目 6 番 5 号 西村ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書
— 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、力学的物性、寸法安定性、耐熱性、難燃性等に優れ、特に高温物性に優れた樹脂組成物、基板用材料、シート、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、TAB用テープ、プリント基板、プリプレグ及び接着シートに関する。

10

背景技術

近年、電子機器の高性能化、高機能化、小型化が急速に進んでおり、電子機器に用いられる電子部品の小型化、軽量化の要請が高まっている。これに伴い、電子部品の素材についても、耐熱性、機械的強度、電気特性等の諸物性の更なる改善が求められており、例えば、半導体素子のパッケージ方法や半導体素子を実装する配線板についても、より高密度、高機能、かつ、高性能なものが求められている。

電子機器に用いられる多層プリント基板は、複数層の絶縁基板により構成されており、従来、この層間絶縁基板としては、例えば、熱硬化性樹脂をガラスクロスに含浸させた熱硬化性樹脂プリプレグや、熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂からなるフィルムが用いられてきた。上記多層プリント基板においても高密度化、薄型化のために層間を極めて薄くすることが望まれており、薄型のガラスクロスを用いた層間絶縁基板やガラスクロスを用いない層間絶縁基板が必要とされている。そのような層間絶縁基板としては、例えば、ゴム（エラストマー）類、アクリル樹脂等で変性した熱硬化性樹脂材料、無機充填剤を大量に配合した熱可塑性樹

脂材料等からなるものが知られており、特開 2 0 0 0 - 1 8 3 5 3 9 号公報には、高分子量エポキシ重合体及び多官能エポキシ樹脂等を主成分とするワニスに、所定の粒子径を有する無機充填剤を配合し、支持体に塗布して絶縁層とする多層絶縁基板の製造方法が開示されている。

- 5 しかしながら、上記製造方法により作製された多層絶縁基板では、無機充填剤と高分子量エポキシ重合体や多官能エポキシ樹脂との界面面積を確保して機械的強度等の力学的物性を充分に向上させるために、多量の無機充填剤を配合する必要がある、製造工程の増加等の加工上の不具合が生じたり、層間を薄くすることが困難であったりするという問題点
- 10 があった。

 また、薄型のガラスクロスを用いた層間絶縁基板やガラスクロスを用いない層間絶縁基板には、耐熱性や寸法安定性等が不充分であるという問題点や、脆く割れやすいために製造工程で不具合が生じることが多いという問題点があった。

- 15 上記多層プリント基板は、層上での回路形成と積層とを繰り返すことにより多層積層板を得るビルドアップ法や、回路が形成された層を一括して積層する一括積層法等により製造されるが、いずれの製造方法においても、工程数が多いため材料の品質が歩留りに大きく影響し、メッキ工程、硬化工程、ハンダリフロー工程等の工程を含むことから、材料に
- 20 は、耐溶剤性、耐水性、耐熱性及び高温での寸法安定性等が要求される。具体的には、例えば、酸、アルカリ及び有機溶剤への耐性；電気特性に影響を与える吸湿が少ないこと；上下層間の高精度な回路接続に影響を与える高温時及び加熱後の寸法安定性；鉛フリーハンダでの実装に必要な 2 6 0 ℃までの耐熱性；接続信頼性に影響を与える銅のマイグレーション
- 25 が起こりにくいこと等が要求される。

例えば、ＩＣパッケージに用いられるビルドアップ基板やプリント多層基板は、発熱による高温条件下になることがあり、このような環境下でも高い信頼性を維持できることが求められるが、高温時の樹脂寸法変化が大きいと、回路を形成する銅等の金属配線と剥離が発生し、ショートや断線を起こすという問題があった。また、最近、薄厚基板として注目されているフレキシブル多層基板でも、単層のフレキシブル基板同士を接着する接着層とフレキシブル基板を形成するポリイミドフィルム及び回路を形成する銅等の金属配線との熱寸法変化の差が大きいと、同様な問題が発生する。

10 特開２０００－１８３５３９号公報には、優れた耐熱性を有するエポキシ樹脂と、無機化合物とを併用することで高温物性を改善する技術が開示されているが、ガラス転移温度以上の温度では物性の改善効果はほとんど見られず、ガラス転移温度以下の温度でも改善効果は小さい。また、吸湿性や耐溶剤性の改善効果についても期待できない。

15 従来、ガラス転移温度以下の温度での線膨張率を低下させる方法としては、無機充填材を用いる方法が知られていたが、ハンダリフロー等の高温処理に対応したものではなかった。また、近年、環境に配慮して鉛フリーハンダが用いられるようになり、ハンダリフロー工程の更なる高温化が進んだため、単に耐熱性の高い樹脂を用いても、ガラス転移温度
20 以上での線膨張率が大きく高温処理時に不具合が生じるという問題点があった。

他方、近年、光通信技術の進展と共に、光通信機器の接続が安価に行われることが求められている。そのため、高分子材料からなる光通信用材料が注目されている。しかしながら、従来の高分子材料を光通信用材料として用いた場合、様々な問題があった。

光通信用高分子材料では、低損失、耐熱性に優れていること、熱線膨

張係数が低いこと、透湿性が低いこと、並びに屈折率の制御が容易に行われることなどが求められる。

なお、低損失とは、光通信に使用される波長帯において高分子材料が吸収帯をほとんど有しないため、伝搬損失が少ないことを意味する。

- 5 また、熱線膨張については、特開 2 0 0 1 - 1 8 3 5 3 9 号公報において、従来の高分子材料は熱線膨張係数が、半導体や金属材料の熱膨張係数の 1 0 倍近い値であり、シリコン等の熱膨張係数の小さい基板上に形成したポリマー光通信材料では、応力が加わり、光通信材料の偏波依存性の原因となったり、光通信材料と基板の反りが発生したり、ポリマー光通信材料端部が基板から剥離するといった不具合が発生することが記載されている。

- 10 WO 9 8 / 4 5 7 4 1 号公報には、ファイバ素線（石英ガラス）と樹脂ケースの熱膨張係数差により、ファイバ素線がジャケットから突き出たり、応力集中によってファイバ素線にクラックが発生したりするという問題が記載されている。

15 また、特開平 9 - 1 5 2 5 2 2 号公報では光導波路基板と光ファイバーを接着剤を用いて接続する際に、光導波路基板と接続用部品との熱膨張差が大きいと、熱膨張による位置ずれが発生し、安定な光導波路との接続が実現できないことが記載されている。

- 20 透湿性については、WO 9 8 / 4 5 7 4 1 号公報において、中空のケースの内部に水蒸気が浸透すると、光素子やファイバ素線の表面に結露し、光素子の腐食を引き起こしたり、クラックの成長を進行させてファイバ素線を破断させるという問題点があり、熱膨張と併せて、これらの要因は総合的に高分子材料を用いた光通信用部品の信頼性を低下させていることが記載されている。また、吸湿性が高いと、水分の O - H 結合
- 25 に起因する光吸収が起こり易く、このことから低吸湿性である材料が

必要とされる。

耐熱性については、光通信を端末機器まで導入しようとする、光信号から電気信号への変換や電気信号から光信号への変換が必要となるため、プリント配線板または、その近傍で光通信用高分子材料は使用されることになる。従って、光通信用高分子材料は、プリント基板製造時の
5 プロセス温度に対する耐熱性や使用時の電気回路からの発熱に対する耐熱性は必要である。日立テクニカルレポート No. 37 (2001年7月)、第7頁～第16頁には、はんだ耐熱性が要求特性として記載されている。

10 上述のように、透明性、耐熱性、低線膨張率、低吸湿性等の物性を満足させる材料が、光通信材料として望まれている。

他方、特許第2843314号公報には、剛直な骨格を有するフッ素化ポリイミドが低熱線膨張率を達成する旨が記載されている。

特開2001-108854号公報には、コア層とコア層を囲むクラッド層とからなるポリマー光導波路において、クラッド層の外側に、クラッド層よりも熱膨張係数が小さい第2クラッド層を備えたポリマー光導波路が開示されている。ここでは、クラッド層と第2クラッド層を構成するポリマーを異ならせることにより、第2クラッド層熱膨張係数を相対的に低くし、電気・光素子との熱膨張係数差を低減し得る旨が示さ
15 れている。

さらに、特開2001-183539号公報には、光通信材料の端面を樹脂で封止することにより、樹脂が光通信用材料を形成する絶縁膜と基板とを接着し、応力が集中する端部における剥離を防止することができる旨が述べられている。

25 また、特開2001-4850号公報には、光導波路用樹脂として、特定の構造のポリイミド系フィルムを用いることにより、熱膨張係数を

低くし得る旨が記載されている。

特許第 2 8 4 3 3 1 4 号公報に記載のフッ素化ポリイミドでは、他の種類のフッ素化ポリイミドに比べて透明性が劣り、屈折率が 1. 6 4 7 と高く、光通信用材料のクラッド層を構成する材料として用いるのには
5 適当ではなかった。

他方、特開 2 0 0 1 - 1 0 8 8 5 4 号公報に記載の粒子を含有させた光導波路用樹脂では、低線膨張率及び透明性を両立し得る可能性が示唆されているが、実際に低線膨張率を実現するには、多量の粒子を添加しなければならない。従って、多量の粒子を添加した場合、十分な透明性
10 を実現することが困難である。また、粒子を多量に含有させた場合、樹脂組成物が脆弱なものになるという問題もあった。加えて、粒子を大量に添加した場合、親水性が高まり、吸湿性が増大するおそれもある。

また、特開 2 0 0 1 - 1 8 3 5 3 9 号公報に記載の構成では、製造工程が増加し、コストアップが避けられない。

15 他方、特開 2 0 0 1 - 4 8 5 0 号公報に記載の特定の構造のポリイミド系フィルムを光導波路樹脂として用いた場合には、熱膨張係数を低くし得るものの、低吸湿性を実現することは困難であり、やはりコストが高くつかざるを得なかった。

従って、光回路形成材料においても透明性、耐熱性、低線膨張率及び
20 低吸湿性に優れており、特に高い透明性を実現し得る材料の実現はいまだ困難であった。

なお、特開 2 0 0 2 - 2 2 0 5 1 3 号公報には、無機フィラーを含有する樹脂をガラスクロスに含浸させた樹脂シートが記載されている。そして得られた樹脂シートは低線膨張率となるとされている。しかしながら、実際にはガラスクロスを用いたことにより期待される線膨張率程度
25 であった。また、実施例では最高 7 重量%程度の無機フィラーしか含有

されておらず明細書中には分散方法に関する記述も乏しいことから高度に分散しているとも考えられない。

発明の開示

- 5 本発明は、上記現状に鑑み、力学的物性、寸法安定性、耐熱性、難燃性等に優れ、特に高温物性に優れた樹脂組成物、基板用材料、シート、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、TAB用テープ、プリント基板、プリプレグ及び接着シートを提供することを目的とするものである。

- 10 本発明の他の目的は、透明性及び耐熱性に優れ、線膨張率及び吸湿性が低く、特に高い透明性を実現し得る光回路形成材料を得ることを可能とする樹脂組成物を提供することにある。

- 15 本発明は、熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂100重量部と無機化合物0.1～65重量部とを含有する樹脂組成物であって、樹脂組成物のガラス転移温度よりも10℃高い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも50℃高い温度までの平均線膨張率（ α_2 ）が 1.7×10^{-5} [°C⁻¹] 以下である樹脂組成物である。

以下に本発明を詳述する。

- 20 本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物のガラス転移温度（以下、 T_g ともいう）よりも10℃高い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも50℃高い温度までの平均線膨張率（以下、 α_2 ともいう）が 1.7×10^{-5} [°C⁻¹] 以下である。 1.7×10^{-5} [°C⁻¹] 以下であることにより、本発明の樹脂組成物からなる樹脂材料は、高温で熱処理されたときの寸法変化が小さく、銅箔等と張り合わせた際に収縮率の違いから反りが発生したり、剥がれたりすることがない。好ましくは、 1.5×10^{-5} [°C⁻¹]
25] 以下であり、より好ましくは 1.2×10^{-5} [°C⁻¹] 以下である。なお、上記平均線膨張率は、JIS K 7197に準じた方法により測定する

ことができ、例えば、TMA (Thermomechanical Analysis) 装置 (セイコー電子社製、TMA/SS120C) を用いて、約 $3\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ の試験片を昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温することにより求めることができる。

- 5 本発明の樹脂組成物は、上記 α_2 を、樹脂組成物の T_g よりも 50°C 低い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも 10°C 低い温度までの平均線膨張率 (以下、 α_1 ともいう) で除して求めた平均線膨張率比 (α_2/α_1) が 2 以下であることが好ましい。2 以下であると、本発明の樹脂組成物からなる樹脂材料は、 T_g 付近での寸法変化が小さく、
- 10 積層材料や張り合わせ材料としたときに T_g 付近でしわや反りが発生することがない。より好ましくは、1.85 以下であり、更に好ましくは、1.75 以下である。

- 本発明の樹脂組成物は、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ での平均線膨張率が $10 \times 10^{-5} [^\circ\text{C}^{-1}]$ 以下であり、かつ、 $200 \sim 240^\circ\text{C}$ での平均線膨張率が
- 15 $25 \times 10^{-5} [^\circ\text{C}^{-1}]$ 以下であることが好ましい。 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ での平均線膨張率が $10 \times 10^{-5} [^\circ\text{C}^{-1}]$ 以下であり、かつ、 $200 \sim 240^\circ\text{C}$ での平均線膨張率が $25 \times 10^{-5} [^\circ\text{C}^{-1}]$ 以下であると、本発明の樹脂組成物からなる樹脂材料は、通常の使用条件下での寸法変化が小さく、精密な精度が必要とされる電子材料等に好適であり、ハンダリフロー
- 20 一等の高温処理を行う製造工程等において、反りや剥がれを生じることがない。 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ での平均線膨張率は、より好ましくは $8 \times 10^{-5} [^\circ\text{C}^{-1}]$ 以下であり、更に好ましくは $6 \times 10^{-5} [^\circ\text{C}^{-1}]$ 以下である。 $200 \sim 240^\circ\text{C}$ での平均線膨張率は、より好ましくは $20 \times 10^{-5} [^\circ\text{C}^{-1}]$ 以下であり、更に好ましくは $15 \times 10^{-5} [^\circ\text{C}^{-1}]$ 以下である。

- 25 本発明の樹脂組成物は、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ での平均線膨張率を、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ での平均線膨張率で除して求めた平均線膨張率比 (1) が 2.

5 以下であり、かつ、250～300℃での平均線膨張率を、50～100℃での平均線膨張率で除して求めた平均線膨張率比（2）が4.5以下であることが好ましい。平均線膨張率比（1）が2.5以下であり、かつ、平均線膨張率比（2）が4.5以下であると、本発明の樹脂組成物からなる樹脂材料は、加熱に対する寸法安定性がよく、鉛フリーハンダのリフロー等の高温処理を行う製造工程等においても、反りや剥がれが発生することがなく、高温で使用する用途に好適である。平均線膨張率比（1）は、より好ましくは2.2以下であり、更に好ましくは2.0以下である。平均線膨張率（2）は、より好ましくは4.0以下であり、更に好ましくは3.5以下である。

本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物からなる樹脂片を25℃から300℃まで昇温したときの長さの変化量を、樹脂組成物からなる樹脂片の25℃での長さで除して求めた変化率が5%以下であることが好ましい。5%以下であると、本発明の樹脂組成物からなる樹脂材料は、温度に対する寸法安定性がよく、他の材料と積層して、又は、張り合わせて用いた場合にも、製造時や使用時に反りや剥がれを生じることがない。より好ましくは4.5%以下であり、更に好ましくは4%以下である。

本発明の樹脂組成物は、下記式（1）で表される平均線膨張率比（3）が1.05以下であることが好ましい。

20

平均線膨張率比（3）＝ $(\alpha + 40) \sim (\alpha + 60)^\circ\text{C}$ での平均線膨張率
 $\div \alpha \sim (\alpha + 20)^\circ\text{C}$ での平均線膨張率 ……式（1）

ただし、 α （℃）は50℃以上400℃以下であり、また、T_gをまたがって平均線膨張率比（3）を求める場合は除く。

25

平均線膨張率比（３）が１．０５以下であると、本発明の樹脂組成物からなる樹脂材料は、寸法安定性がよく、他の材料と積層して、又は、張り合わせた場合にも、製造時及び使用時に反りや剥がれを生じることがない。より好ましくは１．０４以下であり、更に好ましくは１．０３以下である。

本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物のガラス転移温度よりも１０℃高い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも５０℃高い温度までの樹脂組成物の平均線膨張率（ α_2 ）を、上記樹脂のガラス転移温度よりも１０℃高い温度から、上記樹脂のガラス転移温度よりも５０℃高い温度までの上記樹脂の平均線膨張率で除して求めた改善率が０．９８以下であることが好ましい。０．９８以下であると、本発明の樹脂組成物からなる樹脂材料は、無機化合物による高温物性の十分な改善が得られており、高温処理を行う製造工程や高温での使用において不具合を生じることがない。より好ましくは０．９０以下であり、更に好ましくは０．７５以下である。

本発明の樹脂組成物は、上述のようにガラス転移温度以上の高温における平均線膨張率が低いことから、高温での寸法安定性等の高温物性を向上させて、メッキ工程、硬化工程、鉛フリーハンダのリフロー工程等の高温処理工程においても反りや剥がれを生じることがない樹脂材料に用いることができる。

本発明の樹脂組成物は、１４０℃における引張弾性率が１０ＭＰａ以上、１ＭＨｚでの誘電率が４．５以下であることが好ましい。本発明の樹脂組成物をＴＡＢ用テープとして用いる場合、１４０℃における引張弾性率が１０ＭＰａ未満であると、必要な強度を確保するためには厚みを増す必要があり小型のＴＡＢを作製することができなくなることがあり、また、１ＭＨｚでの誘電率が４．５を超えると、十分な信頼性を確

保するためには厚みを増す必要があり小型のTABを作製することができなくなることがある。

本発明の樹脂組成物は、吸水率が2.0%以下であることが好ましい。吸水率が2.0%を超えると、本発明の樹脂組成物を用いて基板を作製
5 する場合、絶乾時と吸水時で寸法変化が起こることから微細配線が困難となり、小型化し得ないことがある。

また、本発明の樹脂組成物は、吸水率が2.0%以下、1MHzでの誘電率が4.5以下かつ吸水処理後の誘電率が5.0以下であることが好ましい。吸水することにより電気特性が大きく変化すると信頼性が保
10 てなくなることがあり、また、ハンダリフロー等の製造工程において材料が爆ぜてしまい歩留りが低下することがある。なお、上記吸水率は、厚さ50～100μmのフィルムを3×5cmの短冊状にした試験片について、150℃で5時間乾燥させたときの重さW1と、100℃の沸騰水中に1時間放置した後に表面をよく拭き取ってときの重さW2とを
15 測定し、下記式(2)により求めた値である。

$$\text{吸水率 (\%)} = (W2 - W1) / W1 \times 100 \quad \dots (2)$$

本発明の樹脂組成物は、厚さ25μmの樹脂シートに成形したときに、
20 絶縁抵抗が $10^8\Omega$ 以上であることが好ましい。本発明の樹脂組成物を用いて基板等を作製する場合、十分な絶縁性能を確保するためには最低でも25μmの厚さが必要であるが、この厚さにおける絶縁抵抗が $10^8\Omega$ 以上であると、高い絶縁信頼性を確保することができる。

本発明の樹脂組成物は、ガラス転移温度が100℃以上であることが
25 好ましい。ガラス転移温度が100℃以上であると、本発明の樹脂組成物を基板等に用いた場合、高温物性、特に鉛フリーハンダ耐熱性や加熱

に対する寸法安定性が向上する。より好ましくは140℃以上、更に好ましくは200℃以上である。

本発明の樹脂組成物は、260℃における破断伸びが10%以上であることが好ましい。260℃における破断伸びが10%以上であると、

- 5 本発明の樹脂組成物を基板等に用いた場合、ハンダリフロー工程において他の基材に対する追従に優れたものとなる。

- 本発明の樹脂組成物は、上述の優れた高温物性を有するものであって、熱硬化性樹脂と無機化合物とを含有するものである。上記熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂とは、常温では液状、半固形状又は固形状等であって
- 10 常温下又は加熱下で流動性を示す比較的低分子量の物質が、硬化剤、触媒、熱又は光の作用によって硬化反応や架橋反応等の化学反応を起こして分子量を増大させながら網目状の三次元構造を形成してなる不溶不融性の樹脂になりうる樹脂を意味する。

- 上記熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、アニリン樹脂等が挙げられる。なかでも、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエー
- 15 ル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、及び、メラミン樹脂等が好適である。これらの熱硬化性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- 上記エポキシ樹脂とは、少なくとも1個のエポキシ基を有する有機化合物をいう。上記エポキシ樹脂中のエポキシ基の数としては、1分子当たり1個以上であることが好ましく、1分子当たり2個以上であることがより好ましい。ここで、1分子当たりのエポキシ基の数は、エポキシ
- 20

樹脂中のエポキシ基の総数をエポキシ樹脂中の分子の総数で除算することにより求められる。

上記エポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂を用いることができ、例えば、以下に示したエポキシ樹脂（１）～エポキシ樹脂（１１）
5 等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

上記エポキシ樹脂（１）としては、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エ
10 ポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等の芳香族エポキシ樹脂、及び、これらの水添化物や臭素化物等が挙げられる。

上記エポキシ樹脂（２）としては、例えば、３，４－エポキシシクロ
15 ヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシ－２－メチルシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシ－２－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）アジペート、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル
20 ル－５，５－スピロ－３，４－エポキシ）シクロヘキサノン－メタジオキサン、ビス（２，３－エポキシシクロペンチル）エーテル等の脂環族エポキシ樹脂等が挙げられる。かかるエポキシ樹脂（２）のうち市販されているものとしては、例えば、ダイセル化学工業社製の商品名「Ｅ
25 ＨＰＥ－３１５０」（軟化温度７１℃）等が挙げられる。

上記エポキシ樹脂（３）としては、例えば、１，４－ブタンジオールのジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、炭素数が２～９（好ましくは２～４）のアルキレン基を含むポリオキシアルキレングリコールやポリテトラメチレンエーテルグリコール等を含む長鎖ポリオールのポリグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

- 10 上記エポキシ樹脂（４）としては、例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジルー p－オキシ安息香酸、サリチル酸のグリシジルエーテル－グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂及びこれらの水
15 添化物等が挙げられる。

- 上記エポキシ樹脂（５）としては、例えば、トリグリシジルイソシアヌレート、環状アルキレン尿素の N，N’－ジグリシジル誘導体、p－アミノフェノールの N，N，O－トリグリシジル誘導体、m－アミノフェノールの N，N，O－トリグリシジル誘導体等のグリシジルアミン型
20 エポキシ樹脂及びこれらの水添化物等が挙げられる。

上記エポキシ樹脂（６）としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレートと、エチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸エステル等のラジカル重合性モノマーとの共重合体等が挙げられる。

- 上記エポキシ樹脂（７）としては、例えば、エポキシ化ポリブタジエン等の共役ジエン化合物を主体とする重合体又はその部分水添物の重合体における不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したもの等が挙げられる。
25

上記エポキシ樹脂（８）としては、例えば、エポキシ化ＳＢＳ等のような、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック又はその部分水添物の重合体ブロックとを同一分子内にもつブロック共重合体における、共役ジエン化合物
5 の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したもの等が挙げられる。

上記エポキシ樹脂（９）としては、例えば、１分子当たり１個以上、好ましくは２個以上のエポキシ基を有するポリエステル樹脂等が挙げられる。

上記エポキシ樹脂（１０）としては、例えば、上記エポキシ樹脂（１）
10 ～（９）の構造中にウレタン結合やポリカプロラクトン結合を導入した、ウレタン変成エポキシ樹脂やポリカプロラクトン変成エポキシ樹脂等が挙げられる。

上記エポキシ樹脂（１１）としては、例えば、上記エポキシ樹脂（１）
～（１０）にＮＢＲ、ＣＴＢＮ、ポリブタジエン、アクリルゴム等のゴム成分を含有させたゴム変成エポキシ樹脂等が挙げられる。また、エポ
15 キシ樹脂以外に、少なくとも１つのオキシラン環を有する樹脂又はオリゴマーが添加されていてもよい。

上記エポキシ樹脂の硬化反応に用いる硬化剤としては特に限定されず、従来公知のエポキシ樹脂用の硬化剤を用いることができ、例えば、ア
20 ミン化合物、アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等の化合物、３級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒドラジド化合物、メラミン化合物、酸無水物、フェノール化合物、熱潜在性カチオン重合触媒、光潜在性カチオン重合開始剤、ジシアンアミド及びその誘導体等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いられてもよく、２種以上が
25 併用されてもよい。

上記アミン化合物としては特に限定されず、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン及びその誘導体；メンセンジアミン、イソフロレンジアミン、ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、N－アミノエチルピペラジン、3，9－ビス（3－アミノプロピル）2，4，8，10－テトラオキサスピロ（5，5）ウンデカン等の環状脂肪族アミン及びその誘導体；m－キシレンジアミン、 α －（m/p アミノフェニル）エチルアミン、m－フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン、 α ， α －ビス（4－アミノフェニル）－p－ジイソプロピルベンゼン等の芳香族アミン及びその誘導体等が挙げられる。

上記アミン化合物から合成される化合物としては特に限定されず、例えば、上記アミン化合物と、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジヒドロイソフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のカルボン酸化合物とから合成されるポリアミノアミド化合物及びその誘導体；上記アミン化合物と、ジアミノジフェニルメタンビスマレイミド等のマレイミド化合物とから合成されるポリアミノイミド化合物及びその誘導体；上記アミン化合物とケトン化合物とから合成されるケチミン化合物及びその誘導体；上記アミン化合物と、エポキシ化合物、尿素、チオ尿素、アルデヒド化合物、フェノール化合物、アクリル化合物等の化合物とから合成されるポリアミノ化合物及びその誘導体等が挙げられる。

上記3級アミン化合物としては特に限定されず、例えば、N，N－ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、ベンジルジメチルアミン、2

ー（ジメチルアミノメチル）フェノール、2，4，6－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、1，8－ジアザビスシクロ（5，4，0）ウンデセン－1及びその誘導体等が挙げられる。

上記イミダゾール化合物としては特に限定されず、例えば、2－メチルイミダゾール、2－エチル－4－メチルイミダゾール、2－ウンデシルイミダゾール、2－ヘプタデシルイミダゾール、2－フェニルイミダゾール及びその誘導体等が挙げられる。

上記ヒドラジド化合物としては特に限定されず、例えば、1，3－ビス（ヒドラジノカルボエチル）－5－イソプロピルヒダントイン、7，11－オクタデカジエン－1，18－ジカルボヒドラジド、エイコサン二酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド及びその誘導体等が挙げられる。

上記メラミン化合物としては特に限定されず、例えば、2，4－ジアミノ－6－ビニル－1，3，5－トリアジン及びその誘導体等が挙げられる。

上記酸無水物としては特に限定されず、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、5－（2，5－ジオキソテトラヒドロフリル）－3－メチル－3－シクロヘキセン－1，2－ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸－無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水

物、ポリドデカン二酸無水物、クロレンド酸無水物及びその誘導体等が挙げられる。

上記フェノール化合物としては特に限定されず、例えば、フェノールノボラック、*o*-クレゾールノボラック、*p*-クレゾールノボラック、
5 *t*-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジェンクレゾール及びその誘導体等が挙げられる。

上記熱潜在性カチオン重合触媒としては特に限定されず、例えば、6
フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、ベンジルスルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンジルピリ
10 ジニウム塩、ベンジルホスホニウム塩等のイオン性熱潜在性カチオン重合触媒；*N*-ベンジルフタルイミド、芳香族スルホン酸エステル等の非イオン性熱潜在性カチオン重合触媒が挙げられる。

上記光潜在性カチオン重合開始剤としては特に限定されず、例えば、
6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩及び芳香族スルホニ
15 ウム塩等のオニウム塩類、並びに、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体及びアリアルシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体類等のイオン性光潜在性カチオン重合開始剤；ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナ
20 フトキノン、*N*-ヒドロキシイミドスルホナート等の非イオン性光潜在性カチオン重合開始剤が挙げられる。

上記熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂としては、例えば、上記ポリフェニレンエーテル樹脂をグリシジル基、イソシアネート基、ア
ミノ基等の熱硬化性を有する官能基で変性した樹脂等が挙げられる。こ
25 れらの熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

上記熱硬化性ポリイミド樹脂としては、分子主鎖中にイミド結合を有する樹脂であり、具体的には、例えば、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸との縮合重合体、芳香族ジアミンとビスマレイミドとの付加重合体であるビスマレイミド樹脂、アミノ安息香酸ヒドラジドとビスマレイミドとの付加重合体であるポリアミノビスマレイミド樹脂、ジシアネート化合物とビスマレイミド樹脂とからなるビスマレイミドトリアジン樹脂等が挙げられる。なかでもビスマレイミドトリアジン樹脂が好適に用いられる。これらの熱硬化性ポリイミド樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- 10 上記ケイ素樹脂としては、分子鎖中にケイ素－ケイ素結合、ケイ素－炭素結合、シロキサン結合又はケイ素－窒素結合を含むものであり、具体的には、例えば、ポリシロキサン、ポリカルボシラン、ポリシラザン等が挙げられる。

- 15 上記ベンゾオキサジン樹脂としては、ベンゾオキサジンモノマーのオキサジン環の開環重合によって得られるものである。上記ベンゾオキサジンモノマーとしては特に限定されず、例えば、オキサジン環の窒素にフェニル基、メチル基、シクロヘキシル基等の官能基が結合したもの等が挙げられる。

- 20 上記ユリア樹脂としては、尿素とホルムアルデヒドとの付加縮合反応で得られる熱硬化性樹脂である。上記ユリア樹脂の硬化反応に用いられる硬化剤としては特に限定されず、例えば、無機酸、有機酸、酸性硫酸ナトリウムのような酸性塩からなる顕在性硬化剤；カルボン酸エステル、酸無水物、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム等の塩類のような潜在性硬化剤が挙げられる。なかでも、貯蔵寿命等から潜在性硬化剤が好ましい。
- 25

上記アリル樹脂としては、ジアリルフタレートモノマーの重合及び硬化反応によって得られるものである。上記ジアリルフタレートモノマーとしては、例えば、オルソ体、イソ体、テレ体が挙げられる。硬化反応の触媒としては特に限定されないが、例えば、*t*-ブチルパーベンゾエートとジ-*t*-ブチルパーオキシドとの併用が好適である。

上記熱硬化性樹脂は、ガラス転移温度が100℃以上であり、かつ、1MHzでの誘電率が4.5以下であることが好ましい。ガラス転移温度が100℃以上であり、かつ、1MHzでの誘電率が4.5以下であることにより、本発明の樹脂組成物からなる樹脂材料は、高温物性、特に、鉛フリーハンダ耐熱性や加熱に対する寸法安定性が改善され、電子材料として必要な高い信頼性を得ることができ、かつ、高周波領域における信号の伝達速度においても、電子材料として必要な伝達速度が得られる。ガラス転移温度は、より好ましくは140℃以上であり、更に好ましくは200℃以上である。1MHzの誘電率は、より好ましくは4.0以下であり、更に好ましくは3.6以下である。

上記熱硬化性樹脂は、Fedorsの計算式を用いて求めた溶解度パラメーター（SP値）が $42 \text{ [J/cm}^3]^{1/2}$ 以上であることが好ましい。なお、上記Fedorsの計算式によれば、SP値は、各原子団のモル凝集エネルギーの和を体積で割ったものの平方根とされ、単位体積あたりの極性を示す。SP値が $42 \text{ [J/cm}^3]^{1/2}$ 以上であることにより、大きな極性を持つので、化学処理された層状珪酸塩等の無機化合物との相溶性がよく、無機化合物として層状珪酸塩を用いた場合であっても、層状珪酸塩の層間を広げ、一層ずつ分散させることができる。より好ましくは $46.2 \text{ [J/cm}^3]^{1/2}$ 以上であり、更に好ましくは $52.5 \text{ [J/cm}^3]^{1/2}$ 以上である。

上記 S P 値が $42 \text{ [J/m}^3\text{]}^{1/2}$ 以上である樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、熱硬化性変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂等が挙げられる。

上記熱硬化性樹脂は、窒素雰囲気中での熱重量測定を行った場合に、10%重量減少温度が400℃以上であることが好ましい。400℃以上であることにより、本発明の樹脂組成物からなる樹脂材料は、鉛フリーハンダのリフロー工程等の高温処理工程において、アウトガスを発生することがなく、電子材料として好適なものとなる。より好ましくは450℃以上であり、更に好ましくは500℃以上である。上記窒素雰囲気中での熱重量測定における10%重量減少温度が400℃以上である樹脂としては、例えば、熱硬化性ポリイミド樹脂、液晶樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリオキサジアゾール樹脂、ポリカーボネイト樹脂等が挙げられる。

本発明の樹脂組成物は、無機化合物を含有するものである。

上記無機化合物としては、例えば、層状珪酸塩、タルク、シリカ、アルミナ、ガラスビーズ等が挙げられるが、なかでも、高温物性を向上させるためには層状珪酸塩が好適に用いられる。なお、本明細書において、層状珪酸塩とは、層間に交換性金属カチオンを有する層状の珪酸塩鉱物を意味し、天然物であってもよく、合成物であってもよい。

また、特に高い引張弾性率が必要な場合には、無機化合物として層状珪酸塩及びウイスカを含有することが好ましい。樹脂にウイスカを配合すると弾性率が向上することは知られているが、高い引張弾性率を達成できるほどにウイスカを配合した樹脂組成物は成形性が悪くなるという問題があった。本発明の樹脂組成物では、無機化合物として層状珪酸塩

とウイスカとを併用することにより、少量のウイスカの配合でも十分な弾性率の向上が得られる。

上記層状珪酸塩としては、例えば、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト、バイデライト、スティブンサイト及びノントロナイト等の
 5 スメクタイト系粘土鉱物、膨潤性マイカ、バーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられる。なかでも、モンモリロナイト、ヘクトライト、膨潤性マイカ、及び、バーミキュライトからなる群より選択される少なくとも1種が好適に用いられる。これらの層状珪酸塩は、単独で用いられ

10 上記層状珪酸塩の結晶形状としては特に限定されないが、平均長さの好ましい下限は $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 、上限は $3\text{ }\mu\text{m}$ 、厚さの好ましい下限は $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 、上限は $1\text{ }\mu\text{m}$ 、アスペクト比の好ましい下限は20、上限は500であり、平均長さのより好ましい下限は $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 、上限は $2\text{ }\mu\text{m}$ 、厚さのより好ましい下限は $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 、上限は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、
 15 アスペクト比のより好ましい下限は50、上限は200である。

上記層状珪酸塩は、下記式(3)で定義される形状異方性効果が大きいことが好ましい。形状異方性効果の大きい層状珪酸塩を用いることにより、本発明の樹脂組成物から得られる樹脂は優れた力学的物性を有するものとなる。

20

形状異方性効果＝薄片状結晶の積層面の表面積／薄片状結晶の積層側面の表面積・・・式(3)

上記層状珪酸塩の層間に存在する交換性金属カチオンとは、層状珪酸
 25 塩の薄片状結晶表面に存在するナトリウムやカルシウム等の金属イオンを意味し、これらの金属イオンは、カチオン性物質とのカチオン交換性

を有するため、カチオン性を有する種々の物質を上記層状珪酸塩の結晶層間に挿入（インターカレート）することができる。

上記層状珪酸塩のカチオン交換容量としては特に限定されないが、好ましい下限は50ミリ等量／100g、上限は200ミリ等量／100gである。50ミリ等量／100g未満であると、カチオン交換により層状珪酸塩の結晶層間にインターカレートされるカチオン性物質の量が少なくなるために、結晶層間が十分に非極性化（疎水化）されないことがある。200ミリ等量／100gを超えると、層状珪酸塩の結晶層間の結合力が強固になりすぎて、結晶薄片が剥離し難くなることがある。

10 上記無機化合物として層状珪酸塩を用いて本発明の樹脂組成物を製造する場合、層状珪酸塩を化学修飾して樹脂との親和性を高めることにより樹脂中への分散性を向上されたものが好ましく、このような化学処理により樹脂中に層状珪酸塩を大量に分散することができる。本発明に用いられる樹脂、あるいは本発明の樹脂組成物を製造する際に用いられる
15 溶媒に適した化学修飾を層状珪酸塩に施さない場合、層状珪酸塩は凝集しやすくなるので大量に分散させることができないが、樹脂あるいは溶媒に適した化学修飾を施すことにより、層状珪酸塩は10重量部以上添加した場合においても、樹脂中に凝集することなく分散させることができる。上記化学修飾としては、例えば、以下に示す化学修飾（1）法～
20 化学修飾（6）法によって実施することができる。これらの化学修飾方法は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

上記化学修飾（1）法は、カチオン性界面活性剤によるカチオン交換法ともいい、具体的には、低極性樹脂を用いて本発明の樹脂組成物を得る際に予め層状珪酸塩の層間をカチオン性界面活性剤でカチオン交換し、
25 疎水化しておく方法である。予め層状珪酸塩の層間を疎水化しておくこ

とにより、層状珪酸塩と低極性樹脂との親和性が高まり、層状珪酸塩を低極性樹脂中により均一に微分散させることができる。

上記カチオン性界面活性剤としては特に限定されず、例えば、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられる。なかでも、層状珪酸塩の結晶層間を十分に疎水化できることから、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオン、芳香族4級アンモニウムイオン又は複素環4級アンモニウムイオンが好適に用いられる。

上記4級アンモニウム塩としては特に限定されず、例えば、トリメチルアルキルアンモニウム塩、トリエチルアルキルアンモニウム塩、トリブチルアルキルアンモニウム塩、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、ジブチルジアルキルアンモニウム塩、メチルベンジルジアルキルアンモニウム塩、ジベンジルジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルメチルアンモニウム塩、トリアルキルエチルアンモニウム塩、トリアルキルブチルアンモニウム塩；ベンジルメチル{2-[2-(p-1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルフェノキシ)エトキシ]エチル}アンモニウムクロライド等の芳香環を有する4級アンモニウム塩；トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来の4級アンモニウム塩；アルキルピリジニウム塩、イミダゾリウム塩等の複素環を有する4級アンモニウム塩；ポリエチレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩等が挙げられる。なかでも、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム

塩、N-ポリオキシエチレン-N-ラウリル-N, N-ジメチルアンモニウム塩等が好適である。これらの4級アンモニウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- 上記4級ホスホニウム塩としては特に限定されず、例えば、ドデシル
- 5 トリフェニルホスホニウム塩、メチルトリフェニルホスホニウム塩、ラウリルトリメチルホスホニウム塩、ステアリルトリメチルホスホニウム塩、トリオクチルメチルホスホニウム塩、ジステアリルジメチルホスホニウム塩、ジステアリルジベンジルホスホニウム塩等が挙げられる。これらの4級ホスホニウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併
- 10 用されてもよい。

上記化学修飾(2)法は、化学修飾(1)法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基を分子末端に1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

- 15 上記水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基としては特に限定されず、例えば、アルコキシ基、グリシジル基、カルボキシ基(二塩基性酸無水物も包含する)、水酸基、イソシアネート基、アルデヒド基等が挙げられる。

- 上記水酸基と化学結合し得る官能基を有する化合物又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基を有する化合物としては特に限定されず、例
- 20 えば、上記官能基を有する、シラン化合物、チタネート化合物、グリシジル化合物、カルボン酸類、アルコール類等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- 上記シラン化合物としては特に限定されず、例えば、ビニルトリメト
- 25 キシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミ

ノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルジメチルエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのシラン化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

15 上記化学修飾(3)法は、化学修飾(1)法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基と化学的親和性の大きい官能基と、反応性官能基を分子末端に1個以上有する化合物とで化学処理する方法である。

20 上記化学修飾(4)法は、化学修飾(1)法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面を、アニオン性界面活性を有する化合物で化学処理する方法である。

上記アニオン性界面活性を有する化合物としては、イオン相互作用により層状珪酸塩を化学処理できるものであれば特に限定されず、例えば、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステ

ル塩、不飽和アルコール硫酸エステル塩等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

上記化学修飾（5）法は、上記アニオン性界面活性を有する化合物のうち、分子鎖中のアニオン部位以外に反応性官能基を1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

上記化学修飾（6）法は、化学修飾（1）法～化学修飾（5）法のいずれかの方法で化学処理された有機化層状珪酸塩に、更に、例えば、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル樹脂のような層状珪酸塩と反応可能な官能基を有する樹脂を用いる方法である。

10 上記層状珪酸塩は、本発明の樹脂組成物中に、広角X線回折測定法により測定した（001）面の平均層間距離が3 nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下であるように分散していることが好ましい。上記平均層間距離が3 nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下であるように層状珪酸塩が分散していることにより、樹脂と層状珪酸塩との界面面積は十分に大きく、かつ、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離は適度なものとなり、高温物性、力学的物性、耐熱性、寸法安定性等において分散による改善効果を十分に得ることができる。

20 上記平均層間距離の好ましい上限は5 nmである。5 nmを超えると、層状珪酸塩の結晶薄片が層毎に分離して相互作用が無視できるほど弱まるので、高温での束縛強度が弱くなり、十分な寸法安定性が得られないことがある。

25 なお、本明細書において、層状珪酸塩の平均層間距離とは、層状珪酸塩の薄片状結晶を層とみなした場合における層間の距離の平均を意味し、X線回折ピーク及び透過型電子顕微鏡撮影、すなわち、広角X線回折測定法により算出することができるものである。

上記一部又は全部の積層体が5層以下であるように層状珪酸塩が分散しているとは、具体的には、層状珪酸塩の薄片状結晶間の相互作用が弱められて薄片状結晶の積層体の一部又は全部が分散していることを意味する。好ましくは、層状珪酸塩の積層体の10%以上が5層以下にして分散されており、層状珪酸塩の積層体の20%以上が5層以下にして分散されていることがより好ましい。

なお、5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合は、樹脂組成物を透過型電子顕微鏡により5万～10万倍に拡大して観察し、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の全層数X及び5層以下の積層体として分散している積層体の層数Yを計測することにより、下記式(4)から算出することができる。

$$\begin{aligned} & \text{5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合 (\%)} = (Y/X) \\ & \times 100 \quad \cdots \text{式 (4)} \end{aligned}$$

15

また、層状珪酸塩の積層体における積層数としては、層状珪酸塩の分散による効果を得るためには5層以下であることが好ましく、より好ましくは3層以下であり、更に好ましくは1層である。

本発明の樹脂組成物は、上記無機化合物として層状珪酸塩を用い、広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下である層状珪酸塩が分散しているものとするにより、樹脂と層状珪酸塩との界面面積が十分に大きくなって、樹脂と層状珪酸塩の表面との相互作用が大きくなり、熔融粘度が高まり熱プレスなどの熱成形性が向上することに加え、シボ、エンボスなど賦形した形状も保持しやすく、また、常温から高温までの広い温度領域で弾性率等の力学的物性が向上し、樹脂のT_g又は

融点以上の高温でも力学的物性を保持することができ、高温時の線膨張率も低く抑えることができる。かかる理由は明らかではないが、 T_g 又は融点以上の温度領域においても、微分散状態の層状珪酸塩が一種の疑似架橋点として作用しているためにこれら物性が発現すると考えられる。

- 5 一方、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離も適度なものとなるので、燃焼時に、層状珪酸塩の薄片状結晶が移動して難燃被膜となる焼結体を形成しやすくなる。この焼結体は、燃焼時の早い段階で形成されるので、外界からの酸素の供給を遮断するのみならず、燃焼により発生する可燃性ガスをも遮断することができ、本発明の樹脂組成物は優れた難燃性を発現する。

- 更に、本発明の樹脂組成物では、ナノメートルサイズで層状珪酸塩が微分散していることから、本発明の樹脂組成物からなる基板等に炭酸ガスレーザ等のレーザにより穿孔加工を施した場合、樹脂成分と層状珪酸塩成分とが同時に分解蒸発し、部分的に残存する層状珪酸塩の残渣も数
15 μm 以下の小さなもののみでありデスミア加工により容易に除去できる。これにより、穿孔加工により発生する残渣によってメッキ不良等が発生するのを防止することができる。

- 樹脂中に層状珪酸塩を分散させる方法としては特に限定されず、例えば、有機化層状珪酸塩を用いる方法、樹脂と層状珪酸塩とを常法により
20 混合した後に樹脂を発泡剤により発泡させる方法、分散剤を用いる方法等が挙げられる。これらの分散方法を用いることにより、樹脂中に層状珪酸塩をより均一かつ微細に分散させることができる。

- 上記樹脂と層状珪酸塩とを常法により混合した後に樹脂を発泡剤により発泡させる方法は、発泡によるエネルギーを層状珪酸塩の分散に用いるものである。上記発泡剤としては特に限定されず、例えば、気体状発
25 泡剤、易揮発性液状発泡剤、加熱分解型固体状発泡剤等が挙げられる。

これらの発泡剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

上記樹脂と層状珪酸塩とを常法により混合した後に樹脂を発泡剤により発泡させる方法としては特に限定されず、例えば、樹脂と層状珪酸塩とからなる樹脂組成物に気体状発泡剤を高圧下で含浸させた後、この気体状発泡剤を上記樹脂組成物内で気化させて発泡体を形成する方法；層状珪酸塩の層間に予め加熱分解型発泡剤を含有させ、その加熱分解型発泡剤を加熱により分解させて発泡体を形成する方法等が挙げられる。

上記無機化合物の上記熱硬化性樹脂100重量部に対する配合量の下
10 限は0.1重量部、上限は65重量部である。0.1重量部未満であると、高温物性や吸湿性の改善効果が小さくなる。65重量部を超えると、本発明の樹脂組成物の密度（比重）が高くなり、機械的強度も低下することから実用性に乏しくなる。好ましい下限は1重量部、上限は45重量部である。1重量部未満であると、本発明の樹脂組成物を薄く成形した際に十分な高温物性の改善効果が得られないことがある。45重量部
15 を超えると、成形性が低下することがある。より好ましい下限は5重量部、上限は30重量部である。5～30重量部であると、力学的物性、工程適性において問題となる領域はなく、十分な難燃性が得られる。

本発明の樹脂組成物のうち、無機化合物として層状珪酸塩を用いる場
20 合、上記層状珪酸塩の配合量の下限は1重量部、上限は50重量部が好ましい。1重量部未満であると高温物性や吸湿性の改善効果が小さくなる。50重量部を超えると、本発明の樹脂組成物の密度（比重）が高くなり、機械的強度も低下することから実用性に乏しくなることがある。より好ましい下限は5重量部、上限は45重量部である。5
25 重量未満であると本発明の樹脂組成物を薄く成形した際に十分な高温物性の改善効果が得られないことがある。45重量部を超えると、層状珪

酸塩の分散性が悪くなることがある。さらに好ましい下限は8重量部であり、上限は40重量部である。8～40重量部であると工程適性において問題となる領域はなく、十分な低吸水性が得られ、かつ、平均線膨張率の低減効果が $\alpha 1$ および $\alpha 2$ の両方の領域でも十分に得られる。

- 5 本発明の樹脂組成物は、更に、ハロゲン系組成物を含有しない難燃剤を含有することが好ましい。なお、難燃剤の製造工程上の都合等により微量のハロゲンが混入することはかまわない。

- 上記難燃剤としては特に限定されず、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドーナイト、アルミン酸化カルシウム、2水和
10 石こう、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；金属酸化物；赤リンやポリリン酸アンモニウム等のリン系化合物；メラミン、メラミンシアヌレート、メラミンイソシアヌレート、リン酸メラミン及びこれらに表面処理を施したメラミン誘導体等の窒素系化合物；フッ素樹脂；シリコーンオイル；ハイドロタルサイト等の層状複水和物；シリコーン-アクリル
15 複合ゴム等が挙げられる。なかでも、金属水酸化物及びメラミン誘導体が好適である。上記金属水酸化物のなかでも、特に水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましく、これらは各種の表面処理剤により表面処理が施されたものであってもよい。上記表面処理剤としては特に限定されず、例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、
20 PVA系表面処理剤、エポキシ系表面処理剤等が挙げられる。これらの難燃剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

- 上記難燃剤として金属水酸化物を用いた場合、金属水酸化物の熱硬化性樹脂100重量部に対する好ましい配合量の下限は0.1重量部、上限は100重量部である。0.1重量部未満であると、難燃化効果が充分に得られないことがある。100重量部を超えると、本発明の樹脂組成物の密度（比重）が高くなりすぎて、実用性が乏しくなったり、柔軟
25

性や伸度が極端に低下することがある。より好ましい下限は5重量部、上限は80重量部である。5重量部未満であると、本発明の樹脂組成物を薄く成形した際に十分な難燃化効果が得られないことがある。80重量部を超えると、高温処理を行う工程において膨れ等による不良率が高くなる。5
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 1

マー、ポリエステル系エラストマー等が挙げられる。樹脂との相容性を高めるために、これらの熱可塑性エラストマーを官能基変性したものであってもよい。これらの熱可塑性エラストマー類は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- 5 上記架橋ゴムとしては特に限定されず、例えば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、1, 2-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。樹脂との相溶性を高めるために、これらの架橋ゴムを官能基変性したものであることが好ましい。上記官能
- 10 基変性した架橋ゴムとしては特に限定されず、例えば、エポキシ変性ブタジエンゴムやエポキシ変性ニトリルゴム等が挙げられる。これらの架橋ゴム類は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- 上記オリゴマー類としては特に限定されず、例えば、無水マレイン酸変性ポリエチレンオリゴマー等が挙げられる。これらのオリゴマー類は、
- 15 単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- 本発明の樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、例えば、樹脂と無機化合物の各所定量と、必要に応じて配合される1種又は2種以上の添加剤の各所定量とを、常温下又は加熱下で、直接配合して混練する直接混練法、及び、溶媒中で混合した後、溶媒を除去する方法；予
- 20 め上記樹脂又は上記樹脂以外の樹脂に所定量以上の無機化合物を配合して混練したマスターバッチを作製しておき、このマスターバッチ、樹脂の所定量の残部、及び、必要に応じて配合される1種又は2種以上の添加剤の各所定量を、常温下又は加熱下で、混練又は溶媒中で混合するマスターバッチ法等が挙げられる。

- 25 上記マスターバッチ法において、上記樹脂又は上記樹脂以外の樹脂に無機化合物を配合したマスターバッチと、マスターバッチを希釈して所

定の無機化合物濃度とする際に用いる上記樹脂を含有するマスターバッチ希釈用樹脂組成物は同一の組成であっても、異なる組成であってもよい。

- 上記マスターバッチとしては特に限定されないが、例えば、無機化合物の分散が容易であるポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、
5 ポリエーテルサルフォン樹脂、及び、ポリエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有することが好ましい。上記マスターバッチ希釈用樹脂組成物としては特に限定されないが、例えば、高温物性に優れた熱硬化性ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂からなる群より
10 選択される少なくとも1種の樹脂を含有することが好ましい。

- 上記マスターバッチにおける無機化合物の配合量は特に限定されないが、樹脂100重量部に対する好ましい下限は1重量部、上限は500重量部である。1重量部未満であると、任意の濃度に希釈可能なマスターバッチとしての利便性が薄れる。500重量部を超えると、マスター
15 バッチ自体における分散性や、特にマスターバッチ希釈用樹脂組成物によって所定の配合量に希釈する際の無機化合物の分散性が悪くなることがある。より好ましい下限は5重量部、上限は300重量部である。

- また、例えば、遷移金属錯体類のような重合触媒（重合開始剤）を含有する無機化合物を用い、熱可塑性樹脂のモノマーと無機化合物とを混
20 練し、上記モノマーを重合させることにより、熱可塑性樹脂の重合と樹脂組成物の製造とを同時に一括して行う方法を用いてもよい。

本発明の樹脂組成物の製造方法における混合物を混練する方法としては特に限定されず、例えば、押出機、2本ロール、バンバリーミキサー等の混練機を用いて混練する方法等が挙げられる。

- 25 本発明の樹脂組成物は、樹脂と無機化合物とが組み合わせられ、分子鎖の拘束によるT_gや耐熱変形温度の上昇が図られていることにより、

高温での低い線膨張率を有し、耐熱性、力学的物性、透明性等に優れている。

更に、樹脂中では無機化合物に比べて気体分子の方がはるかに拡散しやすく、樹脂中を拡散する際に気体分子は無機化合物を迂回しながら拡散するので、ガスバリア性も向上している。同様にして気体分子以外に対するバリア性も向上し、耐溶剤性、吸湿性、吸水性等が向上している。これにより、例えば、多層プリント配線板での銅回路からの銅のマイグレーションを抑制することができる。更に、樹脂中の微量添加物が表面にブリードアウトしてメッキ不良等の不具合が発生することも抑制できる。

本発明の樹脂組成物において、上記無機化合物として層状珪酸塩を用いれば、多量に配合しなくとも優れた力学的物性が得られることから、薄い絶縁基板とすることができ、多層プリント基板の高密度化、薄型化が可能となる。また、結晶形成における層状珪酸塩の造核効果や耐湿性の向上に伴う膨潤抑制効果等に基づく寸法安定性の向上等が図られている。更に、燃焼時に層状珪酸塩による焼結体が形成されるので燃焼残渣の形状が保持され、燃焼後も形状崩壊が起こらず、延焼を防止することができ、優れた難燃性を発現する。

また、本発明の樹脂組成物において、ノンハロゲン難燃剤を用いれば、環境にも配慮しつつ、高い力学的物性と高い難燃性とを両立することができる。

本発明の樹脂組成物の用途としては特に限定されないが、適当な溶媒に溶解したり、フィルム状に成形したりして加工することにより、例えば、多層基板のコア層やビルドアップ層等を形成する基板用材料、シート、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、TAB用テープ、プリント基板、プリプレグ、ワニス等に好適に用いられる。かかる本発明の樹脂組

成物を用いてなる基板用材料、シート、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、TAB用テープ、プリント基板、プリプレグ、接着シートもまた本発明の1つである。

- 上記成形の方法としては特に限定されず、例えば、押出機にて、溶融
- 5 混練した後に押出し、Tダイやサーキュラーダイ等を用いてフィルム状に成形する押出成形法；有機溶剤等の溶媒に溶解又は分散させた後、キャストイングしてフィルム状に成形するキャストイング成形法；有機溶剤等の溶媒に溶解又は分散して得たワニス中に、ガラス等の無機材料や有機ポリマーからなるクロス状又は不織布状の基材をディッピングして
- 10 フィルム状に成形するディッピング成形法等が挙げられる。なかでも、多層基板の薄型化を図るためには、押出成形法やキャストイング成形法が好適である。なお、上記ディッピング成形法において用いる基材としては特に限定されず、例えば、ガラスクロス、アラミド繊維、ポリパラフェニレンベンゾオキサゾール繊維等が挙げられる。
- 15 本発明の基板用材料、シート、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、TAB用テープ、プリント基板、プリプレグ、接着シート及び光回路形成材料は、本発明の樹脂組成物からなることにより、高温物性、寸法安定性、耐溶剤性、耐湿性及びバリア性に優れ、多工程を通じて製造される場合でも高い歩留りで得ることができる。
- 20 また、本発明の基板用材料は、熱硬化性樹脂中に層状珪酸塩がナノメートルサイズで微分散していることから低線膨張率、耐熱性、低吸水性であることに加え、高い透明性をも実現できる。従って、本発明の基板用材料は、光パッケージの形成材料、光導波路材料、接続材料、封止材料等の光回路形成材料、光通信用材料としても好適に使用することがで
- 25 きる。

本発明の樹脂組成物は熱硬化性樹脂中に層状珪酸塩がナノメートルサ

イズで微分散していることから低線膨張率、耐熱性、低吸水性であることに加え、高い透明性をも実現できる。従って、本発明の樹脂組成物は、光パッケージの形成材料、光導波路材料、接続材料、封止材料等の光回路形成材料として好適に用いることができる。

5

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

(実施例 1)

- 10 ビスフェノール F 型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製、エピクロン 830 LVP）54 重量部、BT レジン（三菱瓦斯化学社製、BT 2100B）14.7 重量部及びネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル 14.7 重量部からなるエポキシ樹脂組成物 83.4 重量部、カップリング剤として γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
- 15 （日本ユニカー社製、A-187）1.9 重量部、硬化触媒としてアセチルアセトン鉄（日本化学産業社製）1.0 重量部、層状珪酸塩としてジステアリルジメチル 4 級アンモニウム塩で有機化処理が施された膨潤性フッ素マイカ（コープケミカル社製、ソマシフ MAE-100）13.7 重量部、及び、有機溶媒としてメチルエチルケトン（和光純薬社製、
- 20 特級）200 重量部を加え、攪拌機にて 1 時間攪拌した後、更に流星式攪拌機にて混合した。その後、脱泡し、樹脂／層状珪酸塩溶液を得た。次いで、得られた樹脂／層状珪酸塩溶液を鋳型に入れた状態で溶媒を除去した後、110℃で 3.5 時間加熱し、更に 160℃で 3 時間加熱して硬化させ、樹脂組成物からなる厚さ 2 mm 及び 100 μm の板状成形
- 25 体を作製した。

(実施例 2)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ダウケミカル日本社製、D. E. R 3 3 1 L）40重量部、及び、固形エポキシ樹脂（東都化成社製、Y P 5 5）40重量部からなるエポキシ樹脂組成物80重量部、ジシアンアジド（アデカ社製、アデカハードナーEH-3636）2.8重量部、
5 変性イミダゾール（アデカ社製、アデカハードナーEH-3366）1.2重量部、層状珪酸塩としてトリオクチルメチルアンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライトSTN）16重量部、及び、有機溶媒としてジメチルホルムアミド（和光純薬社製、特級）400重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1
10 時間攪拌した後、脱泡し、樹脂／層状珪酸塩溶液を得た。次いで、得られた樹脂／層状珪酸塩溶液をポリエチレンテレフタレートのシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、110℃で3時間加熱し、更に170℃で30分間加熱して硬化させ、樹脂組成物からなる厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

15 （実施例3）

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ダウケミカル日本社製、D. E. R 3 3 1 L）56重量部、及び、固形エポキシ樹脂（東都化成社製、Y P 5 5）24重量部からなるエポキシ樹脂組成物80重量部、ジシアンアジド（アデカ社製、アデカハードナーEH-3636）3.9重量部、
20 変性イミダゾール（アデカ社製、アデカハードナーEH-3366）1.7重量部、層状珪酸塩としてトリオクチルメチルアンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライトSTN）30重量部、及び、有機溶媒としてジメチルホルムアミド（和光純薬社製、特級）250重量部、合成シリカ（アドマテックス社
25 製、アドマファインSO-E2）22重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、脱泡し、樹脂／層状珪酸塩溶液を得た。次いで、

得られた樹脂／層状珪酸塩溶液をポリエチレンテレフタレートシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、110℃で3時間加熱し、更に170℃で30分間加熱して硬化させ、樹脂組成物からなる厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

5 (実施例4)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ダウケミカル日本社製、D.E.R331L）56重量部、及び、固形エポキシ樹脂（東都化成社製、Y P55）24重量部からなるエポキシ樹脂組成物80重量部、ジシアンアジド（アデカ社製、アデカハードナーEH-3636）1.7重量部、
10 変性イミダゾール（アデカ社製、アデカハードナーEH-3366）0.7重量部、層状珪酸塩としてトリオクチルメチルアンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライトSTN）16重量部、ホウ酸アルミニウムウイスカ（四国化成工業社製、アルボレックスYS3A）10重量部、水酸化マグネシウム（協
15 和化学工業社製、キスマ5J）22重量部、及び、有機溶媒としてジメチルホルムアミド（和光純薬社製、特級）250重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、脱泡し、樹脂／層状珪酸塩溶液を得た。次いで、得られた樹脂／層状珪酸塩溶液をポリエチレンテレフタレートシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、110℃で3時間
20 加熱し、更に170℃で30分間加熱して硬化させ、樹脂組成物からなる厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

(比較例1)

膨潤性フッ素マイカ（コープケミカル社製、ソマシフMAE-100）を配合しなかったこと以外は実施例1と同様にして樹脂組成物、及び、
25 樹脂組成物からなる厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

(比較例2)

合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライト S T N）を配合しなかったこと以外は実施例 2 と同様にして樹脂組成物、及び、樹脂組成物からなる厚さ 2 m m 及び 1 0 0 μ m の板状成形体を作製した。

（比較例 3）

- 5 合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライト S T N）を配合せず、合成シリカの添加量を 5 2 重量部としたこと以外は実施例 3 と同様にして樹脂組成物、及び、樹脂組成物からなる厚さ 2 m m 及び 1 0 0 μ m の板状成形体を作製した。

（比較例 4）

- 10 合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライト S T N）を配合せず、水酸化マグネシウムの添加量を 4 2 重量部とした以外は実施例 4 と同様にして樹脂組成物、及び、樹脂組成物からなる厚さ 2 m m 及び 1 0 0 μ m の板状成形体を作製した。

< 評価 >

- 15 実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 4 で作製した板状成形体の性能を以下の項目について評価した。結果は表 1 及び表 2 に示した。

（1）熱膨張係数の測定

- 20 板状成形体を裁断して 3 m m \times 2 5 m m にした試験片を、T M A （ t h e r m o m e c h a n i c a l A n a l y s y s ） 装置（セイコー電子社製、T M A / S S 1 2 0 C）を用いて、昇温速度 5 $^{\circ}$ C / 分で昇温し、平均線膨張率の測定を行い、以下の項目について評価を行った。

・樹脂組成物のガラス転移温度よりも 1 0 $^{\circ}$ C ～ 5 0 $^{\circ}$ C 高い温度での平均線膨張率（ α 2）[$^{\circ}$ C⁻¹]。

- 25 平均線膨張率（ α 2）を、樹脂組成物のガラス転移温度よりも 5 0 $^{\circ}$ C ～ 1

0℃低い温度での平均線膨張率 (α_1) で除して求めた平均線膨張率比 (α_2 / α_1)。

・ 50～100℃での平均線膨張率 [$^{\circ}\text{C}^{-1}$] 及び 200～240℃での平均線膨張率 [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]。

- 5 ・ 150～200℃での平均線膨張率を、50～100℃での平均線膨張率で除して求めた平均線膨張率比 (1)、及び、250～300℃での平均線膨張率を、50～100℃での平均線膨張率で除して求めた平均線膨張率比 (2)。

- 10 ・ 板状成形体を 25℃から 300℃まで昇温したときの長さの変化量を、板状成形体の 25℃での長さで除して求めた変化率 (%)。

・ 前述した式 (1) で表される平均線膨張率比 (3)。

- 15 ・ 樹脂組成物の T_g よりも 10℃～50℃高い温度での平均線膨張率を、各実施例に対応する比較例 1、2、3、4、5 で作製した樹脂組成物の T_g よりも 10℃～50℃高い温度での平均線膨張率でそれぞれ除して求めた改善率。

(2) 層状珪酸塩の平均層間距離

- 20 X線回折測定装置 (リガク社製、RINT1100) を用いて、厚さ 2mm の板状成形体中の層状珪酸塩の積層面の回折より得られる回折ピークの 2 θ を測定し、下記式 (5) のブラッグの回折式により、層状珪酸塩の (001) 面間隔 d を算出し、得られた d を平均層間距離 (nm) とした。

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad \cdots (5)$$

- 25 上記式 (5) 中、 λ は 0.154 であり、 θ は回折角を表す。

(3) 5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合

- 厚さ 100 μ m の板状成形体を透過型電子顕微鏡により 10 万倍で観察し、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の全層数 X 及び 5 層以下で分散している層状珪酸塩の層数 Y を計測し、下記式 (4) により 5 層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合 (%) を算出した。

$$5 \text{ 層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合 (\%) } = (Y / X) \times 100 \quad \cdots \text{式 (4)}$$

10 (4) 吸水率の測定

- 厚さ 100 μ m の板状成形体を 3 × 5 cm の短冊状にした試験片を作製し、150℃で5時間乾燥させた後の重さ (W1) を測定した。次いで、試験片を水に浸漬し、100℃の沸騰水中に1時間放置した後取り出し、ウェスで丁寧に拭き取った後の重さ (W2) を測定した。下記式により吸水率を求めた。

$$\text{吸水率 (\%)} = (W2 - W1) / W1 \times 100$$

(5) 誘電率の測定

- 20 インピーダンス測定器 (ヒューレットパッカード社製、HP4291B) を用いて、周波数 1 MHz 付近の誘電率を測定した。

(6) 引張弾性率の測定

JIS K6301 に準ずる方法により測定を行った。

(7) 溶解度パラメーターの測定

- 25 Fedors の計算式により算出した。

(8) 10%重量減少温度の測定

サンプル 5 ～ 1 0 m g を 1 5 0 °C で 5 時間乾燥させた後、T G / D T A 装置（セイコー電子社製、T G / D T A 3 2 0）を用いて、以下の測定条件により測定した。

測定温度：2 5 ～ 6 0 0 °C

5 昇温速度：1 0 °C / m i n

窒素ガス：2 0 0 m l / m i n

10

15

20

25

表 1

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3	実施例 4	比較例 4
ビスフェノール F 型イポキシ樹脂	54.0	54.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ビスフェノール A 型イポキシ樹脂	0.0	0.0	40.0	40.0	56.0	56.0	24.0	24.0
固形イポキシ樹脂	0.0	0.0	40.0	40.0	24.0	24.0	56.0	56.0
BT レジン	14.7	14.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ネオペンチルグリコールジグリシルエーテル	14.7	14.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
γ-ベンゾジプロピロニトリルトリメチレンジアミン	1.9	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
アセチルアセトン鉄	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ジメチルアミン	0.0	0.0	2.8	2.8	3.9	3.9	1.7	1.7
変性イミダゾール	0.0	0.0	1.2	1.2	1.7	1.7	0.7	0.7
膨潤性フッ素マイカ	13.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合成ハクタイト	0.0	0.0	16.0	0.0	30.0	0.0	20.0	0.0
ウイスカ	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	10.0
シリカ	0.0	0.0	0.0	0.0	22.0	52.0	0.0	0.0
水酸化マグネシウム	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	22.0	42.0
メチルエチルケトン	200.0	200.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ジメチルホルムアミド	0.0	0.0	400.0	400.0	250.0	250.0	250.0	250.0

表 2

		実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3	実施例 4	比較例 4
$\alpha 2$	$\times 10E-5(^{\circ}C)$	13.9	17.4	13.5	18.1	7.1	17.5	6.5	16.8
$\alpha 2 / \alpha 1$		1.83	2.18	1.85	2.24	1.28	2.18	1.12	2.33
50-100 $^{\circ}C$ 平均線膨張率	$\times 10E-5(^{\circ}C)$	7.1	8.0	7.3	8.1	5.8	7.8	5.5	8.2
200-240 $^{\circ}C$ 平均線膨張率	$\times 10E-5(^{\circ}C)$	9.9	50<	10.2	50<	6.0	50<	6.2	50<
平均線膨張係数比 (1)		1.42	2.45	1.40	2.48	1.15	2.60	1.2	2.6
平均線膨張係数比 (2)		0.35	10<	0.42	10<	0.36	10<	0.34	10<
変化率	%	2.25	5<	2.43	5<	2.10	5<	2.02	5<
平均線膨張係数比 (3)		1.0273	1.05<	1.0248	1.05<	1.0222	1.05<	1.0198	1.05<
改善率	%	0.75	0.98<	0.68	0.98<	0.66	0.98<	0.60	0.98<
引張弾性率	MPa	22.5	9.2	17.4	8.6	27.1	8.8	28.2	8.2
吸水率	%	1.10	3.20	0.90	3.35	0.82	2.20	0.91	2.63
誘電率 (@1MHz)	吸水処理前	3.6	3.6	3.5	3.5	3.3	3.4	3.3	3.4
	吸水処理後	4.1	5.2	3.8	5.1	4.0	5.4	4.0	4.5
絶縁抵抗値	Ω	10E+8<	10E+8<	10E+8<	10E+8<	10E+8<	10E+8<	10E+8<	10E+8<
Tg	$^{\circ}C$	110.0	103.0	115.0	105.0	125.0	112.0	111.0	106.0
破断伸び@260 $^{\circ}C$	%	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<
溶解度ハラム-タ	$[J/cm^3]^{1/2}$	42<	42<	42<	42<	42<	42<	42<	42<
10%重量減少温度	$^{\circ}C$	400<	400<	400<	400<	400<	400<	400<	400<
無機化合物	平均層間距離	3.5<	-	3.5<	-	3.5<	-	3.5<	-
	5層以下の割合	10<	-	10<	-	10<	-	10<	-

$\times 10E-5^{\circ}C$ は $\times 10^{-5}^{\circ}C$ を意味する

産業上の利用可能性

本発明によれば、力学的物性、寸法安定性、耐熱性、難燃性等に優れ、特に高温物性に優れた樹脂組成物、基板用材料、シート、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、TAB用テープ、プリント基板、プリプレグ及

5 び接着シートを提供できる。

請 求 の 範 囲

1. 熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂 100 重量部と無機化合物 0.1～65 重量部とを含有する樹脂組成物であって、樹脂組成物の
5 ガラス転移温度よりも 10℃高い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも 50℃高い温度までの平均線膨張率 (α_2) が $1.7 \times 10^{-5} [^{\circ}\text{C}^{-1}]$ 以下であることを特徴とする樹脂組成物。
2. 樹脂組成物のガラス転移温度よりも 10℃高い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも 50℃高い温度までの平均線膨張率 (α_2) を、樹脂組成物のガラス転移温度よりも 50℃低い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも 10℃低い温度までの平均線膨張率 (α_1) で除して求めた平均線膨張率比 (α_2 / α_1) が 2 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。
10
3. 50～100℃での平均線膨張率が $1.0 \times 10^{-5} [^{\circ}\text{C}^{-1}]$ 以下であり、かつ、200～240℃での平均線膨張率が $2.5 \times 10^{-5} [^{\circ}\text{C}^{-1}]$ 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の樹脂組成物。
15
4. 150～200℃での平均線膨張率を、50～100℃での平均線膨張率で除して求めた平均線膨張率比 (1) が 2.5 以下であり、かつ、250～300℃での平均線膨張率を、50～100℃での平均線膨張率で除して求めた平均線膨張率比 (2) が 4.5 以下であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の樹脂組成物。
20
5. 樹脂組成物からなる樹脂片を 25℃から 300℃まで昇温したときの長さの変化量を、樹脂組成物からなる樹脂片の 25℃での長さで除して求めた変化率が 5% 以下であることを特徴とする請求項 1、2、
25
6. 下記式 (1) で表される平均線膨張率比 (3) が 1.05 以下

であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の樹脂組成物。

平均線膨張率比 (3) = $(\alpha + 40) \sim (\alpha + 60)^\circ\text{C}$ での平均線膨張率
 $\div \alpha \sim (\alpha + 20)^\circ\text{C}$ での平均線膨張率 ……式 (1)

- 5 ただし、 α ($^\circ\text{C}$) は 50°C 以上 400°C 以下であり、また、 T_g をまたが
 って平均線膨張率比 (3) を求める場合は除く。

7. 樹脂組成物のガラス転移温度よりも 10°C 高い温度から、樹脂
 組成物のガラス転移温度よりも 50°C 高い温度までの樹脂組成物の平均
 10 線膨張率を、前記樹脂のガラス転移温度よりも 10°C 高い温度から、前
 記樹脂のガラス転移温度よりも 50°C 高い温度までの前記樹脂の平均線
 膨張率で除して求めた改善率が 0.98 以下であることを特徴とする請
 求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の樹脂組成物。

8. 140°C における引張弾性率が 10MPa 以上、 1MHz での
 15 誘電率が 4.5 以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、
 6 又は 7 記載の樹脂組成物。

9. 吸水率が 2.0% 以下であることを特徴とする請求項 1、2、
 3、4、5、6、7 又は 8 記載の樹脂組成物。

10. 吸水率が 2.0% 以下、 1MHz での誘電率が 4.5 以下かつ
 20 吸水処理後の誘電率が 5.0 以下であることを特徴とする請求項 1、2、
 3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の樹脂組成物。

11. 厚さ $25\mu\text{m}$ の樹脂シートに成形したときに、絶縁抵抗が $10^8\Omega$
 以上であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、
 8、9 又は 10 記載の樹脂組成物。

- 25 12. ガラス転移温度が 100°C 以上であることを特徴とする請求項
 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 又は 11 記載の樹脂組成物。

1 3. . 260℃における破断伸びが10%以上であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は12記載の樹脂組成物。

1 4. 熱硬化性樹脂は、ガラス転移温度が100℃以上であり、かつ、
5 1MHzでの誘電率が4.5以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13記載の樹脂組成物。

1 5. 熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、及び、メラミン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種
10 であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13又は14記載の樹脂組成物。

1 6. 熱硬化性樹脂は、F e d o r s の計算式を用いて求めた溶解度パラメーターが $42 \text{ [J/cm}^3\text{]}^{1/2}$ 以上であることを特徴とする請求
15 項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15記載の樹脂組成物。

1 7. 熱硬化性樹脂は、窒素雰囲気中での熱重量測定を行った場合に、25℃での重量に対する10%重量減少温度が400℃以上であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、
20 12、13、14、15又は16記載の樹脂組成物。

1 8. 無機化合物は、層状珪酸塩であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16又は17記載の樹脂組成物。

1 9. 無機化合物は、層状珪酸塩及びウイスカであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、1
25 3、14、15、16、17又は18記載の樹脂組成物。

20. 層状珪酸塩は、モンモリロナイト、ヘクトライト、膨潤性マイカ、及び、バーミキュライトからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項18又は19記載の樹脂組成物。

21. 層状珪酸塩は、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオン、
5 芳香族4級アンモニウムイオン又は複素環4級アンモニウムイオンを含有することを特徴とする請求項18、19又は20記載の樹脂組成物。

22. 広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下である層状珪酸塩が分散していることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、
10 6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20又は21記載の樹脂組成物。

23. 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21又は22記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とする基板用材料。

24. 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21又は22記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とするシート。

25. 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21又は22記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とする積層板。

26. 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21又は22記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とする樹脂付き銅箔。

27. 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21又は22記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とする銅張積層板。

28. 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21又は22記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とするTAB用テープ。

29. 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21又は22記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とするプリント基板。

30. 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21又は22記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とするプリプレグ。

31. 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21又は22記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とする接着シート。

32. 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21又は22記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とする光回路形成材料。

補正書の請求の範囲

補正書の請求の範囲 [2003年7月11日(11.07.03)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲1及び4-32は補正された;新たな請求の範囲33が追加された;他の請求の範囲は変更なし。(5頁)]

1. (補正後) 熱硬化性樹脂及び/又は光硬化性樹脂100重量部と無機化合物0.1~65重量部とを含有し、透明性を有する樹脂組成物であって、樹脂組成物のガラス転移温度よりも10℃高い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも50℃高い温度までの平均線膨張率(α_2)が $17 \times 10^{-5} [^{\circ}\text{C}]^{-1}$ 以下であることを特徴とする樹脂組成物。
2. 樹脂組成物のガラス転移温度よりも10℃高い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも50℃高い温度までの平均線膨張率(α_2)を、樹脂組成物のガラス転移温度よりも50℃低い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも10℃低い温度までの平均線膨張率(α_1)で除して求めた平均線膨張率比(α_2/α_1)が2以下であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。
3. 50~100℃での平均線膨張率が $10 \times 10^{-5} [^{\circ}\text{C}]^{-1}$ 以下であり、かつ、200~240℃での平均線膨張率が $25 \times 10^{-5} [^{\circ}\text{C}]^{-1}$ 以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の樹脂組成物。
4. (補正後) 150~200℃での平均線膨張率を、50~100℃での平均線膨張率で除して求めた平均線膨張率比(1)が2.5以下であり、かつ、250~300℃での平均線膨張率を、50~100℃での平均線膨張率で除して求めた平均線膨張率比(2)が4.5以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の樹脂組成物。
5. (補正後) 樹脂組成物からなる樹脂片を25℃から300℃まで昇温したときの長さの変化量を、樹脂組成物からなる樹脂片の25℃での長さで除して求めた変化率が5%以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の樹脂組成物。

6. (補正後) 下記式 (1) で表される平均線膨張率比 (3) が 1.05 以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の樹脂組成物。
- 5 平均線膨張率比 (3) = $(\alpha + 40) \sim (\alpha + 60)^\circ\text{C}$ での平均線膨張率 / $\alpha \sim (\alpha + 20)^\circ\text{C}$ での平均線膨張率 …… 式 (1)
- ただし、 α ($^\circ\text{C}$) は 50°C 以上 400°C 以下であり、また、 T_g をまたがって平均線膨張率比 (3) を求める場合は除く。
- 10 7. (補正後) 樹脂組成物のガラス転移温度よりも 10°C 高い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも 50°C 高い温度までの樹脂組成物の平均線膨張率を、前記樹脂のガラス転移温度よりも 10°C 高い温度から、前記樹脂のガラス転移温度よりも 50°C 高い温度までの前記樹脂の平均線膨張率で除して求めた改善率が 0.98 以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の樹脂組成物。
- 15 8. (補正後) 140°C における引張弾性率が 10MPa 以上、 1MHz での誘電率が 4.5 以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の樹脂組成物。
9. (補正後) 吸水率が 2.0% 以下であることを特徴とする請求
- 20 項 1～8 のいずれかに記載の樹脂組成物。
10. (補正後) 吸水率が 2.0% 以下、 1MHz での誘電率が 4.5 以下かつ吸水処理後の誘電率が 5.0 以下であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の樹脂組成物。
11. (補正後) 厚さ $25\mu\text{m}$ の樹脂シートに成形したときに、絶縁
- 25 抵抗が $10^8\Omega$ 以上であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の樹脂組成物。

- 1 2. (補正後) ガラス転移温度が 1 0 0℃以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の樹脂組成物。
- 1 3. (補正後) 2 6 0℃における破断伸びが 1 0 %以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の樹脂組成物。
- 5 1 4. (補正後) 熱硬化性樹脂は、ガラス転移温度が 1 0 0℃以上であり、かつ、1 M H z での誘電率が 4 . 5 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。
- 1 5. (補正後) 熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、ベン
- 10 ズオキサジン樹脂、及び、メラミン樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。
- 1 6. (補正後) 熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂である、請求項 1 5 に記載の樹脂組成物。
- 15 1 7. (補正後) 熱硬化性樹脂は、F e d o r s の計算式を用いて求めた溶解度パラメーターが $42 \text{ [J / c m}^3\text{]}^{1/2}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 6 のいずれかに記載の樹脂組成物。
- 1 8. (補正後) 熱硬化性樹脂は、窒素雰囲気中での熱重量測定を行った場合に、2 5℃での重量に対する 1 0 %重量減少温度が 4 0 0℃以上
- 20 であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 7 のいずれかに記載の樹脂組成物。
- 1 9. (補正後) 無機化合物は、層状珪酸塩であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 8 のいずれかに記載の樹脂組成物。
- 2 0. (補正後) 層状珪酸塩は、モンモリロナイト、ヘクトライト、
- 25 膨潤性マイカ、及び、バーミキュライトからなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 9 に記載の樹脂組成物。

21. (補正後) 層状珪酸塩は、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオン、芳香族4級アンモニウムイオン又は複素環4級アンモニウムイオンを含有することを特徴とする請求項19または20に記載の樹脂組成物。
- 5 22. (補正後) 広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下である層状珪酸塩が分散していることを特徴とする請求項19～21のいずれかに記載の樹脂組成物。
23. (補正後) 難燃剤を含まない、請求項1～22のいずれかに記載の樹脂組成物。
- 10 24. (補正後) 請求項1～23のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とする基板用材料。
25. (補正後) 請求項1～23のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とするシート。
- 15 26. (補正後) 請求項1～23のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とする積層板。
27. (補正後) 請求項1～23のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とする樹脂付き銅箔。
28. (補正後) 請求項1～23のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とする銅張積層板。
- 20 29. (補正後) 請求項1～23のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とするTAB用テープ。
30. (補正後) 請求項1～23のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とするプリント基板。
- 25 31. (補正後) 請求項1～23のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とするプリプレグ。

32. (補正後) 請求項1～23のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とする接着シート。

33. (追加) 請求項1～23のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とする光回路形成材料。

5

条約第 19 条（1）に基づく説明書

請求の範囲第 1 項では、透明性を有する樹脂組成物である旨を明確にした。これは、国際調査報告で挙げられた、JP 2001/32908 OA、JP 2001-156461 A、JP 2000-119422 A、及び JP 10-146917 A が、ガラスファイバーやマイカを含む組成物を開示しており、透明性を有するものでないことによる。

請求の範囲第 4 項～第 15 項では、従属クレームにおける従属先の請求項の表現を形式的に修正した。

請求の範囲第 16 項では、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である旨を限定した。

請求の範囲第 17 項～第 19 項は、補正前の請求の範囲第 16 項～第 18 項に相当する。これらにおいても、従属形式の表現を補正した。

請求の範囲第 20 項～第 22 項では、補正前の請求の範囲第 20 項～第 22 項に相当し、従属先の請求項を補正した。

請求の範囲第 23 項は、難燃剤を含まないことを特徴とするものである旨を規定した請求項である。

請求の範囲第 24 項～第 32 項は、補正前の請求の範囲第 23 項～第 31 項に相当するものであり、かつこれらにおいても従属形式の表現を補正した。

請求の範囲第 33 項は、補正前の請求の範囲第 32 項に相当し、かつこの請求項 33 においても従属形式の表現を補正した。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L101/00, C08K3/00, B32B15/08, H05K3/46, H05K1/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, B32B15/08, H05K3/46, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-329080 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 27 November, 2001 (27.11.01), Claims; examples (Family: none)	1-32
X	JP 2001-156461 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 08 June, 2001 (08.06.01), Claims; examples (Family: none)	1-32
X	JP 2000-119422 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims; examples (Family: none)	1-32

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 May, 2003 (02.05.03)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2003 (20.05.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01090

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-146917 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 02 June, 1998 (02.06.98), Claims; examples (Family: none)	1-32
P,X	JP 2003-96315 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims; examples (Family: none)	1-32

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00, C08K3/00, B32B15/08, H05K3/46,
H05K1/03

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, B32B15/08,
H05K3/46, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-329080 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2001.11.27, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-32
X	J P 2001-156461 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2001.06.08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-32

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.05.03

国際調査報告の発送日

20.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2000-119422 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2000.04.25, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-32
X	J P 10-146917 A (住友ベークライト株式会社) 1998.06.02, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-32
PX	J P 2003-96315 A (積水化学工業株式会社) 2003.04.03, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-32